

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-173308

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

C01B 31/02
B82B 1/00
B82B 3/00
D01F 9/127

(21)Application number : 2000-368406

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 04.12.2000

(72)Inventor : OTANI ASAO
HULICOVA DENISA

(54) CARBON NANO-TUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new carbon nano-tube which can be manufactured on a large scale by an inexpensive solid phase method and the outside diameter of which can be controlled.

SOLUTION: This carbon nano-tube having less than 200 nm outside diameter is obtained by using a carbon precursor resin as a raw material and holding the carbon precursor resin at 500-3,000° C for 0.5-24 hours to carbonize it.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J-P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-173308

(P2002-173308A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	4 L 0 3 7
3/00		3/00	
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-368406(P2000-368406)

(22) 出願日 平成12年12月4日 (2000.12.4)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 大谷 朝男

群馬県桐生市菱町五丁目642-5

(72) 発明者 デニサ フリコバ

群馬県桐生市天神町三丁目9-31 テクノ
ハイツ301

(74) 代理人 100097928

弁理士 岡田 数彦

Fターム(参考) 4C046 CA04 CB01 CC03

4L037 CS03 CS04 FA04 PA46 PC02

PC05 PF08 PF10

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ

(57) 【要約】

【課題】 安価な固相法で得られ且つ大量生産可能であり、しかも、外径のコントロールが出来る、新規なカーボンナノチューブを提供する。

【解決手段】 炭素前駆体樹脂を原料とし且つ500～3000℃にて0.5～24時間保持することにより炭素化され、外径が200nm未満であることを特徴とするカーボンナノチューブ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素前駆体樹脂を原料とし且つ500～3000℃にて0.5～24時間保持することにより炭素化され、外径が200nm未満であることを特徴とするカーボンナノチューブ。

【請求項2】 炭素前駆体樹脂がフェノール樹脂である請求項1記載のカーボンナノチューブ。

【請求項3】 外径が1～100nmである請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はカーボンナノチューブに関する。

【0002】

【従来の技術】 カーボンナノチューブは、電子放出材料、水素吸蔵用材料、吸着濾過材料などに使用される。ここで言うカーボンナノチューブとは外径がnmサイズの中空状の炭素繊維である。

【0003】 従来、カーボンナノチューブは、主として、Fe、Co、Ni等の遷移金属触媒を使用した気相合成法により製造されている。気相合成法には、アーク放電法、レーザー蒸発法、熱CVD法などがある。アーク放電法は、例えば、特開平7-165406号公報、特開平7-197325号公報などに提案され、レーザー蒸発法は、例えば特開平10-273308号公報などに提案され、熱CVD法は、例えば、特公平3-64606号公報、特公平3-77288号公報などに提案されている。

【0004】 しかしながら、上記の気相合成法は、カーボンナノチューブの外径のコントロールが出来ないばかりか大量生産に向かない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、安価な固相法で得られ且つ大量生産可能であり、しかも、外径のコントロールが出来る、新規なカーボンナノチューブを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明の要旨は、炭素前駆体樹脂を原料とし且つ500～3000℃にて0.5～24時間保持することにより炭素化され、外径が200nm未満であることを特徴とするカーボンナノチューブに存する。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明のカーボンナノチューブは次の様にして製造することが出来る。

【0008】 先ず、炭素前駆体樹脂を熱処理により分解消失するポリマーから成るコア粒子に被覆させる。

【0009】 上記の炭素前駆体樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、フェノール樹脂など

が挙げられ、更に、フェノール樹脂としては、レゾール型、ノボラック型などが挙げられる。

【0010】 上記の熱処理により分解消失するポリマーとは、後述する炭素化の熱処理条件において、昇温と共に分解してガス化するポリマーを意味する。すなわち、分解温度が炭素化の熱処理温度より低いポリマーであればよい。斯かるポリマーの具体例としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレン等のオレフィン系ポリマー、ポリメチルメタクリレート等のポリアルキルアクリレート、ポリオキシメチレン等の異原子分子を含むポリマー等が挙げられ、好ましくは高密度ポリエチレン樹脂である。

【0011】 前記のコア粒子は上記の様なポリマーから形成され、コア粒子の製造には公知の方法を適用することが出来る。例えば、ポリマーを溶媒に溶解させてスプレードライヤーで処理して粒子化する方法、高速気流中で行なわれる衝撃法などが挙げられる。コア粒子の直径を制御することにより、カーボンナノチューブの外径をコントロールすることが出来る。

【0012】 コア粒子の製造の際、ポリマーを溶解させるのに使用する溶媒は、ポリマーの種類により適宜選択される。上記のポリマーの場合は、例えば、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、DMSO、n-メチルピロリドン等が使用される。これらの中ではトルエンが好適である。また、カーボンナノチューブの細径化の観点からコア粒子を小径化するのが好ましい。具体的には、コア粒子の直径は、通常0.01～100μm、好ましくは0.05～50μmである。斯かる小径化されたコア粒子は、上記の溶液から粒子化する際に溶液濃度を調節することにより得ることが出来る。溶液濃度は、通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下とされる。通常、その下限は0.001重量%である。

【0013】 炭素前駆体樹脂をコア粒子に被覆させる方法としては、公知の被覆方法を適用すればよく、例えば、炭素前駆体樹脂の溶液中にコア粒子を分散させてスプレードライヤーで処理して溶媒を乾燥除去する方法などが挙げられる。この際、炭素前駆体樹脂とコア粒子の配合量を制御することによりカーボンナノチューブの壁厚をコントロールすることが出来る。なお、炭素前駆体樹脂の溶液の調製の際に使用する溶媒は、炭素前駆体樹脂の種類により適宜選択される。上記の炭素前駆体樹脂の場合は、メタノール、エタノール、エチレングリコール等のアルコール類、アセトン、ジオキサン等のケトン類が使用される。これらの中ではメタノールが好適である。

【0014】 次いで、炭素前駆体樹脂が被覆されたコア粒子（マイクロカプセル）を加熱により分解消失するマトリックス用ポリマー中に分散させて溶融紡糸する。

【0015】 上記の加熱により分解消失するマトリックス用ポリマーとは、後述する炭素化の熱処理条件におい

て分解消失するポリマーを意味する。すなわち、分解温度が炭素化温度より低いポリマーであればよい。斯かるポリマーの代表例としてはポリエチレン樹脂が挙げられ、紡糸性を考慮すると、高密度ポリエチレン等の側鎖の少ない直鎖タイプの高分子量のポリエチレン樹脂が好ましい。

【0016】マトリックス用ポリマー中へのマイクロカプセルの分散割合は、マトリックス用ポリマー100重量部に対し、通常10～80重量部、好ましくは20～70重量部とされる。通常、上記の分散処理にはドライブレンド法が採用される。

【0017】熔融紡糸は常法に従って行なわれる。熔融紡糸により、マトリックス用ポリマーが繊維軸方向に延伸されるため、マトリックス用ポリマー中のマイクロカプセル（炭素前駆体樹脂）も細い繊維状に引き延ばされる。この際、延伸率を制御することにより、カーボンナノチューブの外径や壁厚をコントロールすることが出来る。熔融紡糸の条件は特に制限されないが、通常の条件として、ノズル口径は0.01～5mm程度、紡糸速度は20～5000m/分程度、紡糸温度は40～400℃程度である。そして、これらの紡糸条件は、後述する原料成分の紡糸特性を考慮して適宜決定される。

【0018】次いで、上記で得られた繊維を不融化处理する。不融化处理としては、特に制限されずに一般的な方法を採用し得る。例えばフェノール樹脂の場合の不融化处理としては、未硬化の繊維を酸性触媒とアルデヒド類（硬化溶液）で硬化する一般的な方法でよい。斯かる方法は、炭素前駆体樹脂がフェノール樹脂（フェノール樹脂ブレンドポリマー繊維）の場合に好適であり、上記の酸性触媒としては、例えば、塩酸、りん酸、硫酸など、上記のアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、テトラオキサン等が使用される。

【0019】具体的には、例えば、フェノール樹脂ブレンドポリマー繊維をホルマリンと塩酸を主成分とする溶液に浸漬し、アンモニアで中和してから十分に水洗し、加熱乾燥すればよい。また、アルデヒド類の混合水溶液中で未硬化のフェノール樹脂ブレンドポリマー繊維の外層部分を予備硬化後、アンモニア、ヘキサメチレンテトラミン、尿素、水酸化カリウム等の塩基性触媒と上記のアルデヒド類との混合水溶液に浸漬して繊維の内部までに更に硬化を行ってもよい。

【0020】次いで、上記の不融化处理された繊維を高温で焼成することにより炭素化处理する。一般に炭素化处理は窒素雰囲気下に行われ、通常500～3000℃（好ましくは600～2500℃）にて通常0.5～24時間（好ましくは0.5～10時間）保持して行なわれる。焼成時の昇温速度は、通常0.1～20℃/min（好ましくは1～10℃/min）である。

【0021】本発明のカーボンナノチューブは、上記の

様に、炭素前駆体樹脂（a）を熱処理により分解消失するポリマー（b）から成るコア粒子に被覆させ、加熱により分解消失するマトリックス用ポリマー（c）中に分散させて熔融紡糸し、次いで、得られた繊維を必要に応じて不融化した後に炭素化して得られるが、上記の各原料成分（a）～（c）のそれぞれが上記の熔融紡糸で採用するのと同じ条件（実際の熔融紡糸条件）で熔融紡糸した際に5cm以上の長さの紡糸可能な紡糸特性を備えていることが好ましい。

【0022】すなわち、カーボンナノチューブの細径化を図り、得られるカーボンナノチューブの外径を200nm未満にするには、3つの原料成分（a）～（c）として、上記で規定する良好な紡糸特性を有する各原料成分を選択的に使用するのが好ましい。これにより、熔融紡糸の際、マトリックス用ポリマー及びその中のマイクロカプセル（炭素前駆体樹脂およびコア粒子）の全てが繊維軸方向へ極めて良好に延伸されて細径化が図られる。上記の紡糸特性における紡糸長さは好ましくは10cm以上である。

【0023】そして、上記の実際の熔融紡糸条件は、各原料成分の紡糸特性を考慮して決定される。具体的には、前述した実際の熔融紡糸条件（ノズル口径、紡糸速度、紡糸温度など）の範囲から、各原料成分の紡糸特性を測定し、各原料成分が上記の紡糸特性（5cm以上の紡糸長さ）を達成し得る共通の範囲が実際の熔融紡糸条件として選択される。上記の条件を満足する原料成分の組み合わせの一例は、原料成分（a）：レゾール型フェノール樹脂、原料成分（b）及び（c）：高密度ポリエチレンである。なお、フェノール樹脂についての上記の紡糸長さは、未硬化で使用する場合は、未硬化フェノール樹脂についての測定値である。

【0024】本発明のカーボンナノチューブは、例えば前記製造方法で得られるが、炭素前駆体樹脂を原料とし且つ500～3000℃にて0.5～24時間、好ましくは1～10時間保持することにより炭素化され、そして、外径が200nm未満であることを特徴とする。

【0025】すなわち、本発明のカーボンナノチューブは、従来の気相合成法により製造されたカーボンナノチューブに比し、原料と処理温度によって結晶化度の制御が可能であるという特徴を有する。そして、斯かる結晶化度は上記の焼成条件によって規定される。

【0026】本発明のカーボンナノチューブは炭素前駆体であるフェノール樹脂またはポリアクリロニトリルを焼成したものであることが好ましい。そして、前述の製造方法による場合は、適切な原料の組み合わせによってカーボンナノチューブの細径化を図った上、更に、コア粒子の粒子径や炭素前駆体樹脂とコア粒子の配合量を制御することにより、カーボンナノチューブの外径をコントロールすることが出来る。

【0027】すなわち、本発明のカーボンナノチューブ

の外径は1~100 nmであることが好ましく、斯かる外径のカーボンナノチューブは、ポリマブレンド法では得られておらずに新規であり、しかも、容易に大量生産が可能である。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0029】 実施例1

＜コア粒子の調製＞沸騰したトルエン中に高密度ポリエチレン樹脂を0.3重量%濃度となる様に溶解した後、スプレードライヤーを使用して粒子化した。得られたコア粒子の直径は約0.5~5 μmであった。

【0030】＜マイクロカプセルの調製＞炭素前駆体樹脂としてレゾール型フェノール樹脂を使用した。レゾール型フェノール樹脂を室温でメタノールに2.4 g/Lとなる様に溶解し、次いで、3.7 g/Lとなる様にコア粒子を室温で添加して1時間超音波分散処理した。その後、20時間強力攪拌した後、スプレードライヤーで処理し、レゾール型フェノール樹脂で被覆されたコア粒子（マイクロカプセル）を得た。

【0031】＜マイクロカプセルのマトリックス用ポリマー中への分散＞マトリックス用ポリマーとして高密度ポリエチレン樹脂を使用した。上記のマイクロカプセルと高密度ポリエチレン樹脂とを4:6重量比で混合した。混合は125℃でドライブレンド法で行い、その際、通常の粉体混合機を使用した。

【0032】＜溶融紡糸＞上記で得られたマイクロカプセルとマトリックス用ポリマー（高密度ポリエチレン樹脂）との混合物を溶融紡糸した。紡糸装置のノズル口径

は1 mm、紡糸温度は130~135℃であった。

【0033】＜不融化＞上記で得られた繊維を硬化溶液（ホルマリン：50重量%、塩酸：50重量%の水溶液）に0.5℃/min. の速度で通過させた後、105℃で24時間保持して不融化し、アンモニアで中和してから十分に水洗し、60℃で24時間乾燥した。

【0034】＜炭素化＞上記で得られた不融化繊維を窒素雰囲気下において5℃/min. で昇温して900℃で1時間保持して炭素化した。その結果、コア粒子（高密度ポリエチレン樹脂）及びマトリックス用ポリマー（高密度ポリエチレン樹脂）の何れもが分解して消失し、フェノール樹脂から形成されたカーボンナノチューブが得られた。カーボンナノチューブの平均サイズは、直径が40 nm、口径が20 nm、壁厚が10 nm、全長は長いものが1.7 μmであった。図1に平均的なカーボンナノチューブのTEM写真（倍率9万倍）を示す。なお、直径が約10 nmの細いカーボンナノチューブも観察された。図2に細いカーボンナノチューブのTEM写真（倍率30万倍）を示す。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、安価な固相法で得られ且つ大量生産可能であり、しかも、外径のコントロールが出来る、新規なカーボンナノチューブが提供され、本発明の工業的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた平均的なカーボンナノチューブの図面代用TEM写真（倍率9万倍）

【図2】実施例1で得られた細いカーボンナノチューブの図面代用TEM写真（倍率30万倍）

(5)

特開2002-173308

【図1】



【図2】

